

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. April 2004 (22.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/033403 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 41/03,  
43/11, C11D 1/72, 1/722(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Isenbruck, Bösl,  
Hörschler, Wichmann, Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12,  
68165 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/004331

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,  
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(22) Internationales Anmeldedatum:  
25. April 2003 (25.04.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 43 362.3 18. September 2002 (18.09.2002) DE(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

## Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WULFF, Christian  
[DE/DE]; Alfred-Delp-Str. 7, 68163 Mannheim  
(DE). STÖSSER, Michael [DE/DE]; Ulmenweg 9,  
67141 Neuhofen (DE). GROSCH, Georg, Heinrich  
[DE/DE]; Im Nonnengarten 60, 67098 Bad Dürkheim  
(DE). BALDENIUS, Kai-Uwe [DE/DE]; Sperlinggasse 1,  
67063 Ludwigshafen (DE). BOHRES, Edward [DE/DE];  
Q1, 19, 68161 Mannheim (DE).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALKANOL ALKOXYLATES AT OPTIMAL REACTION TEMPERATURES

(54) Bezeichnung: HERSTELLUNG VON ALKANOLALKOXYLATEN BEI OPTIMIERTEN REAKTIONSTEMPERATUREN

(57) Abstract: The invention concerns a method for producing at least one alkoxylate which consists in contacting at least one alkylene oxide selected from the group consisting of ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide, pentene oxide and decene oxide, with at least one initiator, in the presence of at least one double metal cyanide type compound. The invention is characterized in that said reaction is carried out at a temperature ranging between 130 °C and 155 °C. The invention also concerns the alkoxylates, in particular ethoxylates, thus produced, as well as their use as emulsifiers, foam adjusting and wetting agents for hard surfaces.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung mindestens eines Alkoxylats umfassend das Inkontaktbringen mindestens eines Alkylenoxids ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Pentylenoxid und Decenoxid mit mindestens einer Starterverbindung in Gegenwart mindestens einer Doppelmetallcyanid-Verbindung, wobei die Umsetzung bei einer Temperatur von 130 °C bis 155 °C erfolgt, die Alkoxylate, insbesondere Ethoxylate selbst, sowie die Verwendung derartiger Ethoxylate als Emulgator, Schaumregler oder als Netzmittel für harte Oberflächen.

WO 2004/033403 A1

## Herstellung von Alkanolalkoxylaten bei optimierten Reaktionstemperaturen

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung mindestens eines Alkoxylates, umfassend das Inkontaktbringen mindestens eines Alkylenoxids, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Pentylenoxid und 10 Decenoxid, mit mindestens einer Starterverbindung in Gegenwart mindestens einer Doppelmetallcyanid-Verbindung, wobei die Umsetzung bei einer Temperatur von 130°C bis 155°C erfolgt, die Alkoxylate, insbesondere Ethoxylate, selbst, sowie die Verwendung derartiger Ethoxylate als Emulgator, Schaumregler oder als Netzmittel für harte Oberflächen.

15

Aus der Literatur ist bekannt, dass Doppelmetallcyanid-Verbindungen (DMC-Verbindungen) als Katalysatoren zur Umsetzung von Startermolekülen mit aktivem Wasserstoff und Alkylenoxiden, beispielsweise in einer Polymerisationsreaktion eingesetzt werden können. Die Ring-öffnende Polymerisationen von Alkylenoxiden wird 20 beispielsweise in der EP-A 0 892 002, EP-A 0 862 977 und in der EP-A 0 755 716 beschrieben. DMC-Verbindungen weisen bei der Polymerisation von Alkylenoxiden eine hohe Aktivität als Katalysator auf.

Verfahren zur Alkoxylierung von aliphatischen Alkoholen sowie die erhaltenen Alkoxylate 25 sind prinzipiell aus dem Stand der Technik bekannt. In der WO 01/04183 wird beispielsweise ein Verfahren zur Ethoxylierung von hydroxyfunktionellen Starterverbindungen beschrieben, das in Gegenwart einer Doppelmetallcyanid-Verbindung als Katalysator durchgeführt wird.

30 Alkoxylate von aliphatischen Alkoholen werden in großem Umfang als Tenside, Emulgatoren oder Schaumdämpfer eingesetzt. Die Benetzungs- und

Emulgatoreigenschaften hängen dabei stark von der Art des Alkohols und der Art und Menge der Alkoxid-Addukte ab.

WO 94/11330 betrifft Alkoxylate von 2-Propylheptanol und deren Verwendung. In den

5 Alkoxyaten liegt 2-Propylheptanol, zunächst mit 1 bis 6 mol Propylenoxid und sodann mit 1 bis 10 mol Ethylenoxid in Gegenwart von Alkalihydroxiden als Katalysator umgesetzt, vor. Gemäß den Beispielen wird ein zunächst mit 4 mol Propylenoxid und sodann mit 6 mol Ethylenoxid umgesetztes 2-Propylheptanol eingesetzt. Es wird angegeben, dass die Alkylenoxidaddukte ein verbessertes Verhältnis von Schaumverhalten zu 10 Detergenzwirkung zeigen. Ferner ist angegeben, dass die Alkoxylate ein gutes Benetzungsverhalten zeigen. Sie werden in Detergenzzusammensetzungen zur Reinigung von Textilmaterialien eingesetzt. WO 94/11331 betrifft die Verwendung derartiger Alkoxylate.

15 US 2,508,036 betrifft ebenfalls die Verwendung von 2-n-Propylheptanolethoxylaten, die 5 bis 15 mol Ethylenoxid enthalten, als Netzmittel in wässrigen Lösungen. Es ist beschrieben, dass die Produkte als Tenside in Waschmitteln eingesetzt werden können.

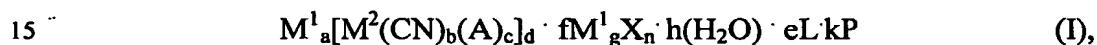
Die DE-A-102 18 754 sowie die DE-A-102 18 753 betreffen die Verwendung von C<sub>10</sub>-20 Alkanolalkoxylat-Gemischen, insbesondere Alkanolethoxylat-Gemische, derartige C<sub>10</sub>-Alkanolalkoxylat-Gemische und Verfahren zu ihrer Herstellung. Die DE-A-102 18 752 beschreibt ebenfalls Alkoxyat-Gemische und diese enthaltende Waschmittel wie auch Verfahren zur Herstellung der Alkoxyat-Gemische und die Verwendung des Waschmittels zum Waschen oder Reinigen von Textilien.

25 Bei der Alkoxylierung, insbesondere der Ethoxylierung, von Starterverbindungen in Gegenwart von Doppelmetallcyanid-Verbindungen treten insbesondere zwei Schwierigkeiten auf. Zum einen ist die Induktionsphase der Reaktion zum Teil sehr lang, was zu einer Verlängerung der Reaktionszeiten und zu erhöhten Kosten führt, zum anderen 30 lässt die Aktivität des Katalysators während der Reaktion häufig langsam nach bis keine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit mehr vorhanden ist. Damit verläuft die

Umsetzung nicht vollständig und die erhaltenen Produkte enthalten Verunreinigungen, beispielsweise Reste der Starterverbindung.

Eine Aufgabe der vorliegenden Reaktion bestand daher darin, ein Verfahren zur 5 Alkoxylierung von Starterverbindungen mit verbesserten Reaktionsgeschwindigkeiten, verbessertem Umsatz, besserer Katalysator-Stabilität und verkürzter Induktionszeit bereitzustellen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung 10 mindestens eines Alkoxylates, umfassend das Inkontaktbringen mindestens eines Alkylenoxids, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Pentylenoxid und Decenoxid, mit mindestens einer Starterverbindung in Gegenwart mindestens einer Doppelmetallcyanid-Verbindung der allgemeinen Formel I:



in der

- $M^1$  mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 20  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Mo^{4+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $W^{4+}$ ,  $W^{6+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$ ,  $V^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Rh^{2+}$ ,  $Rh^{3+}$ ,  $Ru^{2+}$ ,  $Ru^{3+}$  ist,
- $M^2$  mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 25  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Rh^{3+}$ ,  $Ru^{2+}$ ,  $Ir^{3+}$  ist,
- A und X unabhängig voneinander ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, 30 bestehend aus Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat, Nitrat, Nitrosyl, Hydrogensulfat, Phosphat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat oder Hydrogencarbonat sind,

- L ein mit Wasser mischbarer Ligand ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Ethern, Polyethern, Estern, Polyester, Polycarbonat, Harnstoffen, Amiden, primären, sekundären und tertiären Aminen, Liganden mit Pyridin-Stickstoff, Nitrilen, Sulfiden, Phosphiden, Phosphiten, Phosphanen, Phosphonaten und Phosphaten,
- 5
- k eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich Null ist, und
- P ein organischer Zusatzstoff ist,
- 10
- a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, dass die Elektroneutralität der Verbindung (I) gewährleistet ist, wobei c = 0 sein kann,
- e die Anzahl der Ligandenmoleküle eine gebrochenen oder ganze Zahl größer 0 oder 0 ist,
- 15
- f und h unabhängig voneinander eine gebrochene oder ganze Zahl größer 0 oder 0 sind,
- 20 wobei die Umsetzung bei einer Temperatur von 130°C bis 155°C erfolgt.

Erfnungsgemäß erfolgt die Umsetzung des mindestens einen Alkylenoxids ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Pentylenoxid und Decenoxid mit mindestens einer Starterverbindung bei einer Temperatur von 130°C bis 25 155°C, bevorzugt von 140°C bis 155°C, besonders bevorzugt von 140°C bis 150°C.

Die gesamte Umsetzung erfolgt in dem genannten Temperaturbereich. Dies führt dazu, dass die Induktionsphase gegenüber der konventionellen Fahrweise bei niedrigeren Temperaturen verkürzt wird und die Standzeit des Katalysators verbessert wird. Bei 30 höheren Temperaturen als dem genannten Temperaturbereich kann es insbesondere bei der Ethoxylierung zu einer Verschlechterung der Katalysator-Aktivität während der Reaktion kommen. Damit verlaufen die Umsetzungen mit höheren Ausbeuten und Produkten mit

vermindertem Anteil an Restalkohol sowie an alkoxylierten Verbindungen mit niedrigem Alkoxylierungsgrad werden erhalten. Weiterhin erniedrigt sich der Restalkohol-Gehalt überraschenderweise auch bei gleichem Alkoxylierungsgrad der Produkte, wenn man die Reaktionstemperatur auf mindestens 130 °C, bevorzugt mindestens 140 °C erhöht.

5

Die Umsetzung kann dabei bei konstanter Temperatur oder aber mit einem bestimmten Temperaturprofil, beispielsweise einer während der Umsetzung ansteigenden Temperatur, gefahren werden, wobei im vorher definierten Temperaturbereich gearbeitet wird.

10 Prinzipiell ist die Temperatur während der Induktionsperiode frei wählbar. Sie kann jedoch auch während der Induktionsperiode im Bereich von 130°C bis 155°C liegen. Unter einer Induktionsperiode wird verstanden, dass die Alkoxylierungsreaktion nach dem Inkontaktbringen des Alkylenoxids mit der Starterverbindung und der Doppelmetallcyanidverbindung nicht sofort beginnt, sondern um eine gewisse Zeit verzögert ist. Diese Induktionsperiode äußerst sich beispielsweise dadurch, dass nach der 15 Dosierung einer kleinen Menge Alkylenoxid ein gewisser Druck im Reaktor entsteht, der für eine gewisse Zeit konstant bleibt und am Ende der Induktionsperiode schnell abfällt. Nach dem Druckabfall ist die Reaktion angesprungen, und die weitere Dosierung des Alkylenoxids kann erfolgen.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren zunächst der Reaktor mit einem Inertgas beaufschlagt, und anschließend wird das mindestens eine Alkylenoxid zugegeben. Diese Fahrweise hat den Vorteil, dass, insbesondere wenn das Alkylenoxid Ethylenoxid ist, die Konzentration des Ethylenoxids 25 in der Gasphase so niedrig gehalten werden kann, dass der Gasphasenzerfall des Ethylenoxids reduziert, insbesondere weitgehend vermieden werden kann.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann beispielsweise zunächst das Reaktionsgefäß mit einer Suspension aus Alkohol und DMC-Katalysator gefüllt werden. Anschließend 30 kann der Katalysator durch Abtrennen von Wasser, z. B. durch Erhitzen und/oder Evakuieren des Reaktionsgefäßes, aktiviert werden.

Anschließend wird das Reaktionsgemisch vorteilhafterweise auf Reaktionstemperatur erwärmt, und ein Stickstoff-Vordruck wird eingestellt. Im weiteren Verlauf des Verfahrens wird beispielsweise eine Startmenge Ethylenoxid zudosiert. Nach dem Anspringen der Reaktion wird weiteres Ethylenoxid zudosiert, das Reaktionsgemisch wird gerührt, bis 5 alles Ethylenoxid abreagiert ist. Das Reaktionsgemisch kann gegebenenfalls weiter aufgearbeitet werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird neben dem mindestens einen Alkylenoxid Inertgas zugegeben. Geeignete Inertgase sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung 10 beispielweise Stickstoff, CO<sub>2</sub> oder Edelgase wie Argon oder Gemische davon, bevorzugt Stickstoff.

Der Partialdruck des Inertgases beträgt während der Umsetzung 0 bis 20 bar, bevorzugt 0 bis 10 bar, insbesondere 0 bis 6 bar, bei der Ethoxylierung 1.5 bis 20 bar, bevorzugt 1.5 bis 15 10 bar, insbesondere 1.5 bis 6 bar.

Der Druck des mindestens einen Alkylenoxids beträgt während der Umsetzung 0 bis 10 bar, bevorzugt 0 bis 6 bar, insbesondere 0 bis 3 bar.

20 Erfnungsgemäß ändert sich der Druck während der Reaktion. Beim Anspringen der Reaktion fällt der Druck anfänglich etwas ab. Dies ist jedoch abhängig von der Dosiergeschwindigkeit des Alkylenoxids. Wenn ein Inertgas vorhanden ist, wird dieses bei steigendem Füllstand des Reaktors komprimiert und mindestens sein Partialdruck erhöht sich.

25

Es ist im Rahmen einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bevorzugt, dass die Summe aus Inertgas-Partialdruck und Alkylenoxid-Partialdruck, insbesondere die Summe aus Inertgas-Partialdruck und Ethylenoxid-Partialdruck, während der Induktionsphase bei 0 bis 20 bar, beispielsweise bei 0 bis 10 bar, insbesondere bei 1,5 bis 6,0 bar, bevorzugt bei 30 1,5 bis 5,0 bar, besonders bevorzugt bei 1,5 bis 3,0 bar liegt.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung daher ein Verfahren, wobei die Umsetzung im oben definierten Temperaturbereich erfolgt und während der Induktionsphase die Summe aus Inertgas-Partialdruck und Alkylenoxid-Partialdruck, insbesondere die Summe aus Inertgas-Partialdruck und Ethylenoxid-Partialdruck, bei 1,5  
5 bar bis 6,0 bar liegt.

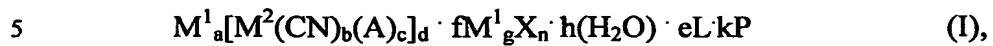
Im erfindungsgemäßen Verfahren wird mindestens ein Alkylenoxid, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Pentylenoxid und Decenoxid eingesetzt, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid,  
10 Propylenoxid und Butylenoxid.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren, wobei das Alkylenoxid Ethylenoxid ist. Ebenso ist es jedoch erfindungsgemäß möglich, dass das Alkylenoxid Propylenoxid ist.

15 Aus Sicherheitsgründen sollte eine Konzentration von >40%, bevorzugt >50% Ethylenoxid in der Gasphase im Reaktor vermieden werden, da es bei hohen Konzentrationen zum spontanen EO-Zerfall und damit einer Überhitzung oder Explosion des Reaktors kommen kann. Insbesondere Ethylenoxid wird daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung mit  
20 einem Inertgas vermischt.

Neben dem mindestens einen Alkylenoxid kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch ein weiteres Alkylenoxid zugegeben werden. Vorzugsweise kann ein weiteres Alkylenoxid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid,  
25 Butylenoxid, Pentylenoxid und Decenoxid zugegeben werden. Vorzugsweise werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Propylenoxid oder Ethylenoxid mit weniger als 50 Massen-% eines weiteren Alkylenoxids eingesetzt, bevorzugt mit weniger als 25%, insbesondere weniger als 5%, besonders bevorzugt weniger als 1%. Weiterhin bevorzugt ist der Einsatz von Ethylenoxid oder Propylenoxid ohne den Zusatz weiterer Alkylenoxide.

Das erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines Alkoxylates wird in Gegenwart einer Doppelmetallcyanid-Verbindung der allgemeinen Formel I als Katalysator durchgeführt:



in der

- M<sup>1</sup> mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Mo<sup>4+</sup>, Mo<sup>6+</sup>, Al<sup>3+</sup>, V<sup>4+</sup>, V<sup>5+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, W<sup>4+</sup>, W<sup>6+</sup>, Cr<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup>, V<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, La<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Ce<sup>4+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Ti<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Rh<sup>2+</sup>, Rh<sup>3+</sup>, Ru<sup>2+</sup>, Ru<sup>3+</sup> ist,
- M<sup>2</sup> mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, V<sup>4+</sup>, V<sup>5+</sup>, Cr<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Rh<sup>3+</sup>, Ru<sup>2+</sup>, Ir<sup>3+</sup> ist,
- A und X unabhängig voneinander ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat, Nitrat, Nitrosyl, Hydrogensulfat, Phosphat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat oder Hydrogencarbonat sind,
- L ein mit Wasser mischbarer Ligand ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Ethern, Polyethern, Estern, Polyestern, Polycarbonat, Harnstoffen, Amiden, primären, sekundären und tertiären Aminen, Liganden mit Pyridin-Stickstoff, Nitrilen, Sulfiden, Phosphiden, Phosphiten, Phosphanen, Phosphonaten und Phosphaten,
- k eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich Null ist, und
- P ein organischer Zusatzstoff ist,

- a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, dass die Elektroneutralität der Verbindung (I) gewährleistet ist, wobei c = 0 sein kann,
- 5 e die Anzahl der Ligandenmoleküle eine gebrochenen oder ganze Zahl größer 0 oder 0 ist,
- f und h unabhängig voneinander eine gebrochene oder ganze Zahl größer 0 oder 0 sind.

10 Als organische Zusatzstoffe P sind zu nennen: Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyalkylenglykolsorbitanester, Polyalkylenglykolglycidylether, Polyacrylamid, Poly(acrylamid-co-acrylsäure), Polyacrylsäure, Poly(acrylamid-co-maleinsäure), Polyacrylnitril, Polyalkylacrylate, Polyalkylmethacrylate, Polyvinylmethylether, Polyvinylethylether, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Poly(N-vinylpyrrolidon-co-acrylsäure), Polyvinylmethylketon, Poly(4-vinylphenol), Poly(acrylsäure-co-styrol), Oxazolinpolymere, Polyalkylenimine, Maleinsäure- und Maleinsäureanhydridcopolymeren, Hydroxyethylcellulose, Polyacetate, ionische oberflächen- und grenzflächenaktive Verbindungen, Gallensäure oder deren Salze, Ester oder Amide, Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole und Glycoside.

20 Diese Katalysatoren können kristallin oder amorph sein. Für den Fall, dass k gleich null ist, sind kristalline Doppelmetallcyanid-Verbindungen bevorzugt. Im Fall, dass k größer null ist, sind sowohl kristalline, teilkristalline, als auch substantiell amorphe Katalysatoren bevorzugt.

25 Von den modifizierten Katalysatoren gibt es verschiedene bevorzugte Ausführungsformen. Eine bevorzugte Ausführungsform sind Katalysatoren der Formel (I), bei denen k größer null ist. Der bevorzugte Katalysator enthält dann mindestens eine Doppelmetallcyanid-Verbindung, mindestens einen organischen Liganden und mindestens einen organischen Zusatzstoff P.

Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist  $k$  gleich null, optional ist  $e$  auch gleich null und  $X$  ist ausschließlich ein Carboxylat, bevorzugt Formiat, Acetat und Propionat. Derartige Katalysatoren sind in der WO 99/16775 beschrieben. Bei dieser Ausführungsform sind kristalline Doppelmetallcyanid-Katalysatoren bevorzugt. Ferner 5 bevorzugt sind Doppelmetallcyanid-Katalysatoren, wie in der WO 00/74845 beschrieben, die kristallin und plättchenförmig sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung daher ein Verfahren, bei dem die als Katalysator eingesetzte Doppelmetallcyanid-Verbindung 10 kristallin ist.

Die Herstellung der modifizierten Katalysatoren erfolgt durch Vereinigung einer Metallsalz-Lösung mit einer Cyanometallat-Lösung, die optional sowohl einen organischen Liganden  $L$  als auch einen organischen Zusatzstoff  $P$  enthalten können. 15 Anschließend werden der organische Ligand und optional der organische Zusatzstoff zugegeben. Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Katalysatorherstellung wird zunächst eine inaktive Doppelmetallcyanid-Phase hergestellt und diese anschließend durch Umkristallisation in eine aktive Doppelmetallcyanidphase überführt, wie in der PCT/EP01/01893 beschrieben.

20 Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Katalysatoren sind  $f$ ,  $e$  und  $k$  ungleich Null. Dabei handelt es sich um Doppelmetallcyanid-Katalysatoren, die einen mit Wasser mischbaren organischen Ligand (im allgemeinen in Mengen von 0,5 bis 30 Gew.%) und einen organischen Zusatzstoff (im allgemeinen in Mengen von 5 bis 80 Gew.%) enthalten wie in der WO 98/06312 beschrieben. Die Katalysatoren können 25 entweder unter starkem Rühren (24000U/Min mit Turrax) oder unter Rühren hergestellt werden wie in der US 5,158,922 beschrieben.

30 Insbesondere als Katalysator geeignet sind für die Alkoxylierung Doppelmetallcyanid-Verbindungen, die Zink, Kobalt oder Eisen oder zwei davon enthalten. Besonders geeignet ist beispielsweise Berliner Blau.

Bevorzugt werden kristalline DMC-Verbindungen eingesetzt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine kristalline DMC-Verbindung vom Zn-Co-Typ als Katalysator verwendet, der als weitere Metallsalzkomponente Zinkacetat enthält. Derartige Verbindungen kristallisieren in monokliner Struktur und weisen einen plättchenförmigen

5 Habitus auf. Derartige Verbindungen werden beispielsweise in der WO 00/74845 oder der PCT/EP01/01893 beschrieben.

Als Katalysator geeignete DMC-Verbindungen können prinzipiell auf alle dem Fachmann bekannten Arten hergestellt werden. Beispielsweise können die DMC-Verbindungen durch

10 direkte Fällung, „incipient wetness“-Methode, durch Herstellung einer Precursor-Phase und anschließende Umkristallisation hergestellt werden.

Die DMC-Verbindungen können als Pulver, Paste oder Suspension eingesetzt werden oder zu einem Formkörper verformt werden, in Formkörpern, Schäume oder ähnliches

15 eingebracht werden oder auf Formkörper, Schäume oder ähnliches aufgebracht werden.

Die zur Alkoxylierung eingesetzte Katalysator-Konzentration bezogen auf das Endmengengerüst ist typischerweise kleiner als 2000 ppm (d.h. mg Katalysator pro kg Produkt), bevorzugt kleiner als 1000 ppm, insbesondere kleiner als 500 ppm, besonders

20 bevorzugt kleiner als 100 ppm, beispielsweise kleiner als 50 ppm oder kleiner als 35 ppm, insbesondere bevorzugt kleiner als 25 ppm.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren, bei dem die Doppelmetallcyanid-Verbindung in einer Menge von 100 ppm oder weniger

25 bezogen auf das Endmengengerüst eingesetzt wird.

In weiteren Ausführungsformen betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren, wobei mindestens eine der folgenden Eigenschaften erfüllt ist:

30 (1)  $M^1$  ist ausgewählt aus der Gruppe  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ;

(2)  $M^2$  ist ausgewählt aus der Gruppe  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ .

oder besonders bevorzugt ein Verfahren, wobei  $M^1 Zn^{2+}$  ist und  $M^2 Co^{3+}$ .

Als Starter-Verbindung eignen sich alle Verbindungen, die einen aktiven Wasserstoff aufweisen. Erfindungsgemäß bevorzugt sind als Starter-Verbindungen OH-funktionelle  
5 Verbindungen.

Insbesondere bevorzugt sind als Starter-Verbindungen monofunktionelle oder polyfunktionelle Alkohole mit 2 bis 24 C-Atomen, vorzugsweise monofunktionelle lineare oder einfache oder mehrfach verzweigte Alkanole mit 2 bis 24 C-Atomen.

10

Geeignete Alkohole, die verzweigt sind, weisen die Hydroxylgruppe z. B. in 2-, 3-, 4-Position usw. auf. Der Alkylrest kann linear oder nochmals verzweigt sein und z. B. Methyl- oder Ethylsubstituenten tragen.

15 Beispiele geeigneter Alkohole sind

2-Decanol, 2-Dodecanol, 2-Tetradecanol, 2-Hexadecanol, jeweils zugänglich durch Addition von Wasser an  $\alpha$ -Olefine, (6-Ethyl)-2-nonaol, erhältlich durch Umsetzung von 2-Ethylhexanol mit Aceton und anschließende Hydrierung, (7-Ethyl)-3-decanol bzw. (3-Methyl)-6-ethyl)-2-nonal, erhältlich durch Umsetzung von 2-Ethylhexanol mit Methylethylketon und anschließende Hydrierung, 2-Hexadecanol bzw. 2-Octadecanol, erhältlich durch Umsetzung von  $C_{13}/C_{15}$ -Aldehyd mit Aceton, 3-Nonadecanol bzw. (3-Methyl)-2-octadecanol, (3-Methyl)-2-hexadecanol, 3-Heptadecanol, erhältlich durch Umsetzung von  $C_{13}/C_{15}$ -Aldehyd mit Methylethylketon. Die Umsetzungsprodukte auf Basis von  $C_{13}/C_{15}$ -Aldehyd sind im technischen Gemisch zu etwa 40 – 50% in alpha-Position verzweigt.

Beispiele weiterer geeigneter Alkohole sind lineare  $C_{12-14}$ -Alkane mit einer Hydroxylgruppe in einer nicht endständigen Position entlang der Kette bzw. Gemische  
30 davon (z. B. Softanol<sup>®</sup>-Alkohole von Nippon Shokubai oder Tergitol<sup>®</sup>-Alkohole von Dow.

Als Starterverbindung können in dem erfindungsgemäß Verfahren insbesondere monofunktionelle lineare oder einfach oder mehrfach verzweigte Alkohole mit 6 bis 18 C-Atomen eingesetzt werden, bevorzugt Alkohole mit 8 bis 15 C-Atomen, insbesondere mit 10 bis 15 C-Atomen wie beispielsweise Tridekanol oder Propylheptanol oder Gemische von C<sub>13</sub>- und C<sub>15</sub>-Alkoholen.

Erfindungsgemäß geeignete Alkohole sind also insbesondere Octanol, 2-Ethylhexanol, Nonanol, Dekanol, Undekanol, Dodekanol, 2-Butyloctanol, Tridekanol, Tetradekanol, Pentadekanol, iso-Octanol, iso-Nonanol, iso-Dekanol, iso-Undekanol, iso-Dodekanol, iso-10 Tridekanol, iso-Tetradekanol, iso-Pentadekanol, bevorzugt iso-Dekanol, 2-Propylheptanol, Tridekanol, iso-Tridekanol oder Gemische aus C13- bis C15-Alkoholen.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch in einer bevorzugten Ausführungsform ein Verfahren, bei dem die Starterverbindung ein monofunktioneller linearer oder verzweigter 15 Alkohol mit 2 bis 24, vorzugsweise 8 bis 15 C-Atomen ist.

Beispielsweise kann es sich bei den erfindungsgemäß als Starterverbindung eingesetzten Alkoholen um Guerbet-Alkohole handeln, insbesondere Ethylhexanol, Propylheptanol, Butyloctanol. Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch in einer besonders bevorzugten Ausführungsform ein Verfahren, wobei die Starterverbindung ein Guerbet-Alkohol ist.

Bei den als Starterverbindung eingesetzten Alkoholen kann es sich erfindungsgemäß auch um Gemische verschiedener Isomere handeln. Beispielsweise kann Propylheptanol 25 ausgehend von Valeraldehyd durch Aldolkondensation und nachfolgende Hydrierung erhalten werden. Die Herstellung von Valeraldehyd und den entsprechenden Isomeren erfolgt durch Hydroformylierung von Buten, wie beispielsweise in US 4,287,370; Beilstein E IV 1, 32 68, Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A1, Seiten 323 und 328 f beschrieben. Die nachfolgende Aldolkondensation ist beispielsweise 30 beschrieben in US 5,434,313 und Römpf, Chemie Lexikon, 9. Auflage, Stichwort "Aldol-Addition" Seite 91. Die Hydrierung des Aldolkondensationsproduktes folgt allgemeinen Hydrierbedingungen.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung daher ein Verfahren, wobei die Starterverbindung 2-Propylheptanol oder ein Isomerengemisch davon ist. Unter einem Isomerengemisch von 2-Propylheptanol wird im Rahmen der 5 vorliegenden Anmeldung die Mischung von 2-Propylheptanol mit primären aliphatischen Alkoholen der gleichen Summenformel verstanden. Bevorzugt sind dies Verbindungen, die bei der Herstellung von 2-Propylheptanol als Nebenprodukte anfallen.

Des weiteren kann 2-Propylheptanol durch Kondensation von 1-Pentanol (als Mischung 10 der entsprechenden Methylbutanole-1) in Gegenwart von KOH bei erhöhten Temperaturen hergestellt werden, siehe z.B. Marcel Guerbet, C.R. Acad Sci Paris 128, 511, 1002 (1899). Des weiteren ist auf Römpf, Chemie Lexikon, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, und die dort genannten Zitate sowie Tetrahedron, Vol. 23, Seiten 1723 bis 1733, hinzuweisen.

15 Weiterhin sind auch sekundäre Alkohole oder Gemische geeignet. Diese können beispielsweise erhältlich sein durch die Addition von Ketonen an Aldehyde mit nachfolgender Hydrierung wie in der DE-A-100 35 617 beschrieben. Bevorzugt sind dabei Methylketone wie Aceton, Methylethylketon oder Methylisobutylketon. Geeignet sind 20 auch Paraffin-Oxidationsprodukte, die zum Beispiel durch Bashkirov-Oxidation entstehen. Hier sind Produkte aus C<sub>11</sub>- bis C<sub>16</sub>-Paraffin-Gemischen, besonders Produkte aus C<sub>12-14</sub>-Paraffin-Gemischen, bevorzugt. Geeignete Alkohole sind auch z. B. sekundäre Alkohole, die man durch Addition von Wasser an Olefine oder durch radikalische oder sonstige Oxidation von Olefinen erhält.

25 Vorzugsweise wird das Alkylenoxidgemisch im Erfindungsgemäßen Verfahren in solchen Mengen eingesetzt, das der erhaltene Alkoxylierungsgrad beispielsweise im Bereich von 2 bis 20, bevorzugt im Bereich von 2,5 bis 14, besonders bevorzugt im Bereich von 3 bis 6 liegt.

30 Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung auch Alkoxylate, erhältlich nach einem vorstehend beschriebenen Verfahren.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Alkoxylat ein Ethoxylat. Diese Verbindungen zeichnen sich durch ein gutes Netzvermögen auf harten Oberflächen und gutes Emulgierverhalten aus.

5

Die erfindungsgemäßen Alkoxylate zeigen eine gute Netzung auf harten Oberflächen. Das vorteilhafte Netzungsverhalten der erfindungsgemäßen Gemische kann beispielsweise durch Messungen des Kontaktwinkels auf Glas, Polyethylenoxid oder Stahl ermittelt werden.

10

Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Alkoxylats oder eines nach einem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Alkoxylats als Emulgator, Schaumregulierer und als Netzmittel für harte Oberflächen, insbesondere die Verwendung in Waschmitteln, Tensidformulierungen zur Reinigung harter Oberflächen, Feuchthaltemitteln, kosmetischen, pharmazeutischen und Pflanzenschutzformulierungen, Lacken, Beschichtungsmitteln, Klebstoffen, Lederentfettungsmitteln, Formulierungen für die Textilindustrie, Faserverarbeitung, Metallverarbeitung, Lebensmittelindustrie, Wasserbehandlung, Papierindustrie, Fermentation oder Mineralverarbeitung und in Emulsionspolymerisationen.

15

20 Ferner dienen die erfindungsgemäß hergestellten Alkoxylate zur Verminderung der Grenzflächenspannung, beispielsweise in wässrigen Tensidformulierungen. Die verminderte Grenzflächenspannung kann beispielsweise durch die Pendant-Drop-Methode bestimmt werden. Hieraus ergibt sich auch eine bessere Wirkung der erfindungsgemäßen 25 Alkoxylate als Emulgator oder Co-Emulgator. Die erfindungsgemäßen Alkoxylate können auch zur Verminderung der Grenzflächenspannung bei kurzen Zeiten von üblicherweise unter einer Sekunde bzw. zur Beschleunigung der Einstellung der Grenzflächenspannung in wässrigen Tensidformulierungen eingesetzt werden.

30 Nachstehend werden bevorzugte Einsatzgebiete der erfindungsgemäßen Alkoxylate näher beschrieben.

Die erfindungsgemäß hergestellten Alkoxylate werden vorzugsweise in den folgenden Bereichen eingesetzt:

5 - Tensidformulierungen zur Reinigung harter Oberflächen: Geeignete Tensidformulierungen, die mit den erfindungsgemäß Alkoxyaten additiviert werden können, sind beispielsweise in Formulating Detergents and Personal Care Products von Louis Ho Tan Tai, AOCS Press, 2000 beschrieben.

10 Sie enthalten beispielsweise als weitere Komponenten Seife, anionische Tenside wie LAS oder Paraffinsulfonate oder FAS oder FAES, Säure wie Phosphorsäure, Amidosulfonsäure, Zitronensäure, Milchsäure, Essigsäure, andere organische und anorganische Säuren, Lösungsmittel wie Ethylenglykol, Isopropanol, Komplexbildner wie EDTA, NTA, MGDA, Phosphonate, Polymere wie Polyacrylate, Copolymeren Maleinsäure-Acrylsäure, Alkalispender wie Hydroxide, Silicate, Carbonate, Parfümöl, Oxidationsmittel wie Perborate, Persäuren oder Trichloroisocyanursäure, Na oder K dichlorisocyanurate, Enzyme; siehe auch Milton J. Rosen, Manilal Dahanayake, Industrial Utilization of Surfactants, AOCS Press, 2000 und Nikolaus Schönenfeldt, Grenzflächenaktive Ethylenoxidaddukte. Hier sind auch Formulierungen für die anderen genannten Anwendungen im Prinzip abgehandelt. Es kann sich um Haushaltsreiniger wie Allzweckreiniger, Geschirrspülmittel für manuelles wie automatisches Geschirrspülen, Metallentfettung, Industrielle Applikationen wie Reinigungsmittel für die Nahrungsmittelindustrie Flaschenwäsche, etc. handeln. Es kann sich auch um Druckwalzen- und Druckplattenreinigungsmittel in der Druckindustrie handeln. 15 20 25 Geeignete weitere Inhaltsstoffe sind dem Fachmann bekannt.

- Feuchthaltemittel, insbesondere für die Druckindustrie.

- Kosmetische, pharmazeutische und Pflanzenschutzformulierungen. Geeignete Pflanzenschutzformulierungen sind beispielsweise in der EP-A-0 050 228 beschrieben. Es können für Pflanzenschutzmittel übliche weitere Inhaltsstoffe vorliegen.

- Lacke, Beschichtungsmittel, Farben, Pigmentpräparationen sowie Klebstoffe in der Lack- und Folienindustrie.
- 5 - Lederentfettungsmittel.
- Formulierungen für die Textilindustrie wie Egalisiermittel oder Formulierungen zur Garnreinigung.
- 10 - Faserverarbeitung und Hilfsmittel für die Papier- und Zellstoffindustrie.
- Metallverarbeitung wie Metallveredelung und Galvanobereich.
- Lebensmittelindustrie.
- 15 - Wasserbehandlung und Trinkwassergewinnung.
- Fermentation.
- 20 - Mineralverarbeitung und Staubkontrolle.
- Bauhilfsmittel.
- Emulsionspolymerisation und Herstellung von Dispersionen.
- 25 - Kühl- und Schmiermittel.

Solche Formulierungen enthalten üblicherweise Inhaltsstoffe wie Tenside, Gerüst-, Duft- und Farbstoffe, Komplexbildner, Polymere und andere Inhaltsstoffe. Typische 30 Formulierungen sind beispielsweise in WO 01/32820 beschrieben. Weitere für unterschiedliche Anwendungen geeignete Inhaltsstoffe sind in EP-A-0 620 270, WO

95/27034, EP-A-0 681 865, EP-A-0 616 026, EP-A-0 616 028, DE-A-42 37 178 und US 5,340,495 und in Schönfeldt, s.o., beispielhaft beschrieben.

Allgemein können die erfindungsgemäß hergestellten Alkoxylate in allen Bereichen 5 eingesetzt werden, in denen die Wirkung von grenzflächenaktiven Stoffen notwendig ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch Wasch-, Reinigungs-, Netz-, Beschichtungs-, Klebe-, Lederentfettungs-, Feuchthalte- oder Textilbehandlungsmittel oder kosmetische, pharmazeutische oder Pflanzenschutzformulierung, enthaltend ein 10 erfindungsgemäßes Alkoxylat oder ein Alkoxylat erhältlich nach einem erfindungsgemäßen Verfahren. Die Mittel enthalten dabei vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-% der Alkoxylate.

15 Im folgenden soll die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert werden.

## BEISPIELE

### Herstellbeispiel: Katalysator

20 In einem Rührkessel mit einem Volumen von 30 l, ausgestattet mit einem Propellerrührer, Tauchrohr für die Dosierung, pH-Sonde und Streulicht-Sonde, wurden 16000 g wässrige Hexacyanocobaltsäure (Cobalt-Gehalt: 9 g/l) vorgelegt und unter Rühren auf 50°C erwärmt. Anschließend wurden unter Rühren mit einer Rührleistung von 0,4 W/l 9224 g 25 wässrige Zinkacetat-Dihydrat-Lösung (Zink-Gehalt: 2,6 Gew.-%), welche auf ebenfalls 50°C temperiert war, innerhalb von 15 Minuten zugefahren.

Zu dieser Fällsuspension wurden 351 g Pluronic® PE 6200 (BASF AG) zugesetzt und die 30 Mischung weitere 10 Minuten gerührt.

Anschließend wurden weitere 3690 g wässrige Zinkacetat-Dihydrat-Lösung (Zink-Gehalt: 2,6 Gew.-%) unter Rühren mit einer Röhrenergie von 1 W/l innerhalb 5 Minuten zudosiert.

Die Suspension wurde zwei Stunden nachgerührt. Der pH-Wert fiel in dieser Zeit von 4,02 auf 3,27 und blieb dann konstant. Die so erhaltene Fällsuspension wurde anschließend abfiltriert und auf dem Filter mit dem 6-fachen Kuchenvolumen an Wasser gewaschen.

5

Der feuchte Filterkuchen wurde getrocknet und mittels Spalt-Rotor-Mühle in Tridekanol® N dispergiert. Die dabei erhaltene Suspension hatte einen Multimetallcyanidgehalt von 5 Gew.-%.

10 Vergleichsbeispiel 1: Anspringverhalten

316 g (2,0 Mol) 2-Propyl-Heptanol-1 (Isomerengemisch aus 87% 2-Propylheptanol-1, 11% 2-Propyl-4-methylhexanol-1, <1% 2-Propyl-5-methylhexanol-1) und 35 ppm Doppelmetallcyanid-Katalysator wurden bei einer Temperatur von 100 °C und ca. 20 mbar 15 für zwei Stunden in einem 2-l-Druckautoklaven entwässert. Anschließend wurde dreimal mit Stickstoff gespült und danach auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurden unter Rühren insgesamt 30 g Ethylenoxid zudosiert. Es wurde die Zeit (Induktionszeit) bestimmt vom Beginn der Dosierung bis zum Beginn der Reaktion. Der Start der Reaktion ist an der damit verbundenen Wärmeentwicklung und somit 20 Erhöhung der Temperatur der Reaktionsmischung erkennbar.

<i>Temperatur</i>	<i>Induktionszeit</i>
100 °C	nicht angesprungen
120 °C	20 min
25 140 °C	5 min
160 °C	5 min

Vergleichsbeispiel 2 (2-Propylheptanol + 8 EO bei 160 °C)

30 316 g (2,0 Mol) 2-Propyl-Heptanol-1 (Isomerengemisch aus 87% 2-Propylheptanol-1, 11% 2-Propyl-4-methylhexanol-1, <1% 2-Propyl-5-methylhexanol-1) und 35 ppm Doppelmetallcyanid-Katalysator (bezogen auf das Produkt) wurden bei einer Temperatur

von 100 °C und ca. 20 mbar für zwei Stunden in einem Druckautoklaven entwässert. Anschließend wurde dreimal mit Stickstoff gespült und danach auf 160 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur sollten unter Röhren insgesamt 704 g (16,0 Mol) Ethylenoxid zudosiert werden. Nach Zugabe von 572 g Ethylenoxid war keine ausreichende Reaktion 5 mehr feststellbar (kaum Druckabnahme, kaum Wärementwicklung).

Vergleichsbeispiel 3 (2-Propylheptanol + 1,2 PO + 6 EO bei 160 °C)

316 g (2,0 Mol) 2-Propyl-Heptanol-1 und 35 ppm Doppelmetallcyanid-Katalysator 10 (bezogen auf das Produkt) wurden bei einer Temperatur von 100 °C und ca. 20 mbar für zwei Stunden in einem Druckautoklaven entwässert. Anschließend wurde dreimal mit Stickstoff gespült und danach auf 160 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurden unter Röhren insgesamt 140 g (2,4 Mol) Propylenoxid bei 160 °C zudosiert. Nach Ende 15 der PO-Dosierung rührte man noch 15 Minuten bei 160 °C. Danach sollten 528 g (12,0 Mol) Ethylenoxid zudosiert werden. Nach Zugabe von 444 g Ethylenoxid war keine ausreichende Reaktion mehr feststellbar (kaum Druckabnahme, kaum Wärementwicklung).

Beispiel 1 (2-Propylheptanol + 8 EO bei 140 °C)

316 g (2,0 Mol) 2-Propyl-Heptanol-1 (Isomerengemisch aus 87% 2-Propylheptanol-1, 11% 2-Propyl-4-methylhexanol-1, <1% 2-Propyl-5-methylhexanol-1) und 35 ppm Doppelmetallcyanid-Katalysator (bezogen auf das Produkt) wurden bei einer Temperatur von 100 °C und ca. 20 mbar für zwei Stunden in einem Druckautoklaven entwässert. 20 Anschließend wurde dreimal mit Stickstoff gespült und danach auf 140 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurden unter Röhren insgesamt 704 g (16,0 Mol) Ethylenoxid zudosiert. Nach beendeter Ethylenoxid-Dosierung rührte man noch 1 h bei 140 °C, kühlte 25 danach auf 80 °C ab, spülte dreimal mit Stickstoff, evakuierte dann zum Entgasen auf 20 mbar, und entleerte den Reaktor. Das Reaktionsprodukt wurde nicht filtriert und 30 entsprach dem gewünschten Produkt.

Beispiel 2 (reines 2-Propylheptanol + 1,2 PO + 6 EO bei 140 °C)

316 g (2,0 Mol) 2-Propyl-Heptanol-1 und 35 ppm Doppelmetallcyanid-Katalysator (bezogen auf das Produkt) wurden bei einer Temperatur von 100 °C und ca. 20 mbar für 5 zwei Stunden in einem Druckautoklaven entwässert. Anschließend wurde dreimal mit Stickstoff gespült und danach auf 140 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurden unter Rühren insgesamt 140 g (2,4 Mol) Propylenoxid bei 140 °C zudosiert. Nach Ende der PO-Dosierung rührte man noch 15 Minuten bei 140 °C und begann dann mit der Dosierung von insgesamt 528 g (12,0 Mol) Ethylenoxid. Nach beendeter Ethylenoxid-10 Dosierung rührte man noch 1 h bei 140 °C, kühlte danach auf 80 °C ab, spülte dreimal mit Stickstoff, evakuierte dann zum Entgasen auf 20 mbar, und entleerte den Reaktor. Das Reaktionsprodukt wurde nicht filtriert und entsprach dem gewünschten Produkt.

Beispiel 3 (2-Propylheptanol + 1,2 PO + 6 EO bei 140 °C und max. 2,0 bar EO-Druck)

15 316 g (2,0 Mol) 2-Propyl-Heptanol-1 (Isomerengemisch aus 87% 2-Propylheptanol-1, 11% 2-Propyl-4-methylhexanol-1, <1% 2-Propyl-5-methylhexanol-1) und 35 ppm Doppelmetallcyanid-Katalysator (bezogen auf das Produkt) wurden bei einer Temperatur von 100 °C und ca. 20 mbar für zwei Stunden in einem Druckautoklaven entwässert.

20 Anschließend wurde dreimal mit Stickstoff gespült und danach auf 140 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurden unter Rühren insgesamt 140 g (2,4 Mol) Propylenoxid bei 140 °C zudosiert. Nach Ende der PO-Dosierung rührte man noch 15 Minuten bei 140 °C.

25 Dann stellte man einen Gesamtdruck von 2,0 bar Stickstoff (absolut) bei 140 °C ein und begann danach mit der Dosierung von insgesamt 528 g (12,0 Mol) Ethylenoxid bei einem Gesamtdruck von maximal 4,0 bar (absolut, 140 °C). Nach beendeter Ethylenoxid-Dosierung rührte man noch 1 h bei 140 °C, kühlte danach auf 80 °C ab, spülte dreimal mit Stickstoff, evakuierte dann zum Entgasen auf 20 mbar, und entleerte den Reaktor. Das 30 Reaktionsprodukt wurde nicht filtriert und entsprach dem gewünschten Produkt.

Beispiel 4 (2-Propylheptanol + 8 EO bei 150 °C und 2,25 bar EO-Druck)

316 g (2,0 Mol) 2-Propyl-Heptanol-1 und 35 ppm Doppelmetallcyanid-Katalysator (bezogen auf das Produkt) wurden bei einer Temperatur von 100 °C und ca. 20 mbar für 5 zwei Stunden in einem Druckautoklaven entwässert. Anschließend wurde dreimal mit Stickstoff gespült und danach ein Gesamtdruck von 2,25 bar Stickstoff (absolut) bei 150 °C eingestellt. Nach Erreichen der Temperatur wurden unter Röhren insgesamt 704 g (16,0 Mol) Ethylenoxid bei einem Gesamtdruck von maximal 4,5 bar (absolut bei 150 °C) zudosiert. Nach beendeter Ethylenoxid-Dosierung rührte man noch 1 h bei 150 °C, kühlte 10 danach auf 80 °C ab, spülte dreimal mit Stickstoff, evakuierte dann zum Entgasen auf 20 mbar, und entleerte den Reaktor. Das Reaktionsprodukt wurde nicht filtriert und entsprach dem gewünschten Produkt.

Beispiel 5 (2-Propylheptanol + 0,8 PO)

15 316 g (2,0 Mol) 2-Propyl-Heptanol-1 (Isomerengemisch aus 87% 2-Propylheptanol-1, 11% 2-Propyl-4-methylhexanol-1, <1% 2-Propyl-5-methylhexanol-1) und 35 ppm Doppelmetallcyanid-Katalysator (bezogen auf das Produkt) wurden bei einer Temperatur von 100 °C und ca. 20 mbar für zwei Stunden in einem Druckautoklaven entwässert. 20 Anschließend wurde dreimal mit Stickstoff gespült und danach auf 140 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurden unter Röhren insgesamt 93 g (1,6 Mol) Propylenoxid bei 140 °C zudosiert. Nach Ende der PO-Dosierung rührte man noch 15 Minuten bei 140 °C, spülte dreimal mit Stickstoff, evakuierte dann zum Entgasen auf 20 mbar, kühlte danach auf 80 °C ab, und entleerte den Reaktor.

25

Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 28,6%

Beispiel 6 (2-Propylheptanol + 1,0 PO)

30 Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 5. Allerdings gab man 2,0 Mol Propylenoxid statt 1,6 Mol zu und arbeitete bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C.

Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 24,2%

Beispiel 7 (2-Propylheptanol + 1,20 PO)

5 Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 5. Allerdings gab man 2,4 Mol Propylenoxid statt 1,6 Mol zu und arbeitete bei einer Reaktionstemperatur von 160 °C.

Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 20,0%

10 Beispiel 8 (2-Propylheptanol + 1,20 PO)

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 5. Allerdings gab man 2,4 Mol Propylenoxid statt 1,6 Mol zu und arbeitete bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C.

15 Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 19,8%

Beispiel 9 (2-Propylheptanol + 1,23 PO)

20 Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 5. Allerdings gab man 2,46 Mol Propylenoxid statt 1,6 Mol zu und arbeitete bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C.

Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 20,8%

Beispiel 10 (2-Propylheptanol + 1,28 PO)

25 Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 5. Allerdings gab man 2,56 Mol Propylenoxid statt 1,6 Mol zu und arbeitete bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C.

Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 17,7%

Beispiel 11 (2-Propylheptanol + 1,30 PO)

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 5. Allerdings gab man 2,6 Mol Propylenoxid statt 1,6 Mol zu und arbeitete bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C.

5

Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 17,6%

Beispiel 12 (2-Propylheptanol + 1,40 PO)

10 Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 5. Allerdings gab man 2,8 Mol Propylenoxid statt 1,6 Mol zu und arbeitete bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C.

Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 15,8%

15 Beispiel 13 (2-Propylheptanol + 1,44 PO)

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 5. Allerdings gab man 2,88 Mol Propylenoxid statt 1,6 Mol zu und arbeitete bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C.

20 Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 14,8%

Beispiel 14 (2-Propylheptanol + 1,51 PO)

25 Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 5. Allerdings gab man 3,02 Mol Propylenoxid statt 1,6 Mol zu und arbeitete bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C.

Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 15,0%

Beispiel 15 (2-Propylheptanol + 1,63 PO)

30 Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 5. Allerdings gab man 3,26 Mol Propylenoxid statt 1,6 Mol zu und arbeitete bei einer Reaktionstemperatur von 160 °C.

Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 10,1%

Beispiel 16 (2-Propylheptanol + 1,71 PO)

5

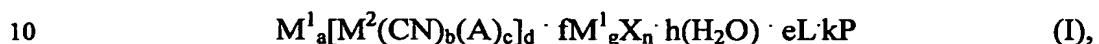
Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 5. Allerdings gab man 3,42 Mol Propylenoxid statt 1,6 Mol zu und arbeitete bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C.

Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1) 10,7%

10

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung mindestens eines Alkoxylates, umfassend das  
 5 Inkontaktbringen mindestens eines Alkylenoxids, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Pentylenoxid und Decenoxid, mit mindestens einer Starterverbindung in Gegenwart mindestens einer Doppelmetallcyanid-Verbindung der allgemeinen Formel I:



in der

- $M^1$  mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Mo^{4+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $W^{4+}$ ,  $W^{6+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$ ,  $V^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Rh^{2+}$ ,  $Rh^{3+}$ ,  $Ru^{2+}$ ,  $Ru^{3+}$  ist,
- $M^2$  mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Rh^{3+}$ ,  $Ru^{2+}$ ,  $Ir^{3+}$  ist,
- A und X unabhängig voneinander ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat, Nitrat, Nitrosyl, Hydrogensulfat, Phosphat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat oder Hydrogencarbonat sind,
- L ein mit Wasser mischbarer Ligand ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Ethern, Polyethern, Estern, Polyester, Polycarbonat, Harnstoffen, Amiden, primären, sekundären und tertiären Aminen, Liganden mit Pyridin-Stickstoff, Nitrilen, Sulfiden, Phosphiden, Phosphiten, Phosphanen, Phosphonaten und Phosphaten,

- k eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich Null ist, und
- P ein organischer Zusatzstoff ist,

5

- a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, dass die Elektroneutralität der Verbindung (I) gewährleistet ist, wobei c = 0 sein kann,
- e die Anzahl der Ligandenmoleküle eine gebrochenen oder ganze Zahl größer 0 oder 0 ist,
- f und h unabhängig voneinander eine gebrochene oder ganze Zahl größer 0 oder 0 sind,

10

15 dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einer Temperatur von 130°C bis 155°C erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der folgenden Eigenschaften erfüllt ist:

20

- (1)  $M^1$  ist ausgewählt aus der Gruppe  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ;
- (2)  $M^2$  ist ausgewählt aus der Gruppe  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ .

25 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass  $M^1$   $Zn^{2+}$  und  $M^2$   $Co^{3+}$  ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Alkylenoxid Ethylenoxid oder Propylenoxid ist.

30

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Starterverbindung ein monofunktioneller linearer oder verzweigter Alkohol mit 2 bis 24 C-Atomen ist.
- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Starterverbindung ein Guerbet-Alkohol ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Starterverbindung 2-Propylheptanol oder ein Isomerengemisch davon ist.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass während der Induktionsphase die Summe aus Inertgas-Partialdruck und Alkylenoxid-Partialdruck bei 1,5 bar bis 6,0 bar liegt.
- 15 9. Alkoxylat, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.
10. Verwendung eines Alkoxylates gemäß Anspruch 9 als Emulgator, Schaumregler oder als Netzmittel für harte Oberflächen.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/EP 03/04331A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07C41/03 C07C43/11 C11D1/72 C11D1/722

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07C C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 94 11330 A (BEROL NOBEL AB ;DAHLGREN LENNART (SE); BERGSTROEM KARIN (SE)) 26 May 1994 (1994-05-26) cited in the application page 1, line 3 - line 10 page 1, line 25 - line 31 page 2, line 11 - line 26; claims 1-3; examples 1-3 ---	5-7
X	US 2 508 036 A (MONSANTO CHEMICAL COMPANY) cited in the application column 1, line 19 - line 24; claim 5; examples ---	9,10
Y	US 2 508 036 A (MONSANTO CHEMICAL COMPANY) cited in the application column 1, line 19 - line 24; claim 5; examples ---	5-7
X	---	9,10

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*8\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 August 2003

Date of mailing of the International search report

20/08/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Seelmann, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/EP 03/04331

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 74845 A (GROSCH GEORG HEINRICH ; BASF AG (DE); BAUER STEPHAN (DE); ERBES JOE) 14 December 2000 (2000-12-14) cited in the application page 8, line 35 -page 9, line 15 page 13, line 7 - line 26 page 13, line 30 -page 32; claims; examples -----	1-4,8-10
Y		5-7

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/04331

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9411330	A 26-05-1994	SE 501132 C2		21-11-1994
		AT 153327 T		15-06-1997
		AT 153328 T		15-06-1997
		CA 2148706 A1		26-05-1994
		DE 69310925 D1		26-06-1997
		DE 69310925 T2		28-08-1997
		DE 69310926 D1		26-06-1997
		DE 69310926 T2		28-08-1997
		EP 0669906 A1		06-09-1995
		EP 0669907 A1		06-09-1995
		ES 2104333 T3		01-10-1997
		ES 2105602 T3		16-10-1997
		FI 952430 A		18-05-1995
		FI 952431 A		18-05-1995
		JP 8502992 T		02-04-1996
		JP 8502993 T		02-04-1996
		NO 951961 A		18-05-1995
		NO 951962 A		18-05-1995
		SE 9203478 A		20-05-1994
		WO 9411330 A1		26-05-1994
		US 5608118 A		04-03-1997
		US 5661121 A		26-08-1997
US 2508036	A	NONE		
WO 0074845	A 14-12-2000	US 2002032121 A1		14-03-2002
		AU 5396000 A		28-12-2000
		WO 0074845 A1		14-12-2000
		EP 1194229 A1		10-04-2002

# INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Int. Aktenzeichen  
PCT/EP 03/04331

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07C41/03 C07C43/11 C11D1/72 C11D1/722

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07C C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 94 11330 A (BEROL NOBEL AB ; DAHLGREN LENNART (SE); BERGSTROEM KARIN (SE)) 26. Mai 1994 (1994-05-26) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 3 - Zeile 10 Seite 1, Zeile 25 - Zeile 31 Seite 2, Zeile 11 - Zeile 26; Ansprüche 1-3; Beispiele 1-3 ---	5-7
X	US 2 508 036 A (MONSANTO CHEMICAL COMPANY) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 19 - Zeile 24; Anspruch 5; Beispiele ---	9,10
Y	US 2 508 036 A (MONSANTO CHEMICAL COMPANY) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 19 - Zeile 24; Anspruch 5; Beispiele ---	5-7
X	---	9,10
	-/-	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweitliefhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allen aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

7. August 2003

20/08/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Seelmann, M

## INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 03/04331

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bel. Anspruch Nr.
X	WO 00 74845 A (GROSCH GEORG HEINRICH ; BASF AG (DE); BAUER STEPHAN (DE); ERBES JOE) 14. Dezember 2000 (2000-12-14) in der Anmeldung erwähnt Seite 8, Zeile 35 -Seite 9, Zeile 15 Seite 13, Zeile 7 - Zeile 26 Seite 13, Zeile 30 -Seite 32; Ansprüche; Beispiele -----	1-4,8-10
Y		5-7

## INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. Anmeldungs-Aktenzeichen

PCT/EP 03/04331

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9411330	A	26-05-1994	SE	501132 C2	21-11-1994
			AT	153327 T	15-06-1997
			AT	153328 T	15-06-1997
			CA	2148706 A1	26-05-1994
			DE	69310925 D1	26-06-1997
			DE	69310925 T2	28-08-1997
			DE	69310926 D1	26-06-1997
			DE	69310926 T2	28-08-1997
			EP	0669906 A1	06-09-1995
			EP	0669907 A1	06-09-1995
			ES	2104333 T3	01-10-1997
			ES	2105602 T3	16-10-1997
			FI	952430 A	18-05-1995
			FI	952431 A	18-05-1995
			JP	8502992 T	02-04-1996
			JP	8502993 T	02-04-1996
			NO	951961 A	18-05-1995
			NO	951962 A	18-05-1995
			SE	9203478 A	20-05-1994
			WO	9411330 A1	26-05-1994
			US	5608118 A	04-03-1997
			US	5661121 A	26-08-1997
US 2508036	A		KEINE		
WO 0074845	A	14-12-2000	US	2002032121 A1	14-03-2002
			AU	5396000 A	28-12-2000
			WO	0074845 A1	14-12-2000
			EP	1194229 A1	10-04-2002